Über das Verhalten

von

α-Oxysäuren gegen Schwefelsäure.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Constantin Ilse

aus Beurig bei Trier.

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1893.

Referent: Professor Dr. **Michaelis.**

Meinem lieben Vater.

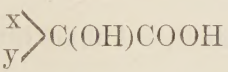
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0206

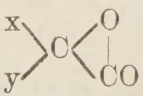
Die Oxysäuren verhalten sich gegen wasserentziehende Mittel und ganz im Allgemeinen unter Bedingungen, welche eine Abgabe von Wasser hervorrufen, verschieden je nach der Stellung, welche in ihnen die Hydroxylgruppe zur Carboxylgruppe einnimmt.

Der Theorie nach kann ja die Anhydridbildung bei einer einbasischen zweiatomigen Säure in sehr mannigfaltiger Weise verlaufen, insofern an ihr ein Molekül oder deren mehrere betheiligt sein können.

Thatsächlich finden wir diese Mannigfaltigkeit aber nur bei den α-Oxysäuren wieder, also bei solchen, welche die Hydroxyl- und Carboxylgruppe am nämlichen Kohlenstoff tragen, wie dies durch das Schema:



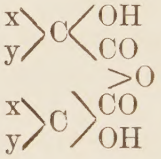
ausgedrückt wird. Wenn die Wasserabspaltung innerhalb eines Moleküls erfolgt — ein Fall, der mit Sicherheit noch nicht beobachtet worden ist — kann allerdings nur die eine Verbindung:

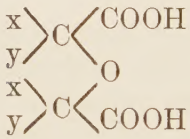


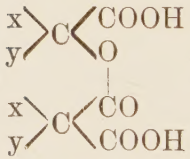
entstehen. Betheiligen sich dagegen zwei Moleküle an der Anhydridbildung, so kann dieselbe bereits auf fünf verschiedene Arten verlaufen, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht.

A. Unvollständige Anhydridbildung.

Zwei Moleküle Säure verlieren ein Molekül Wasser:

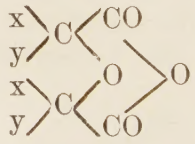
1) 

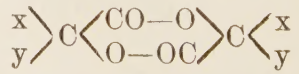
2) 

3) 

B. Vollständige Anhydridbildung.

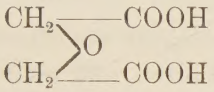
Zwei Moleküle Säure verlieren zwei Moleküle Wasser:

4) 

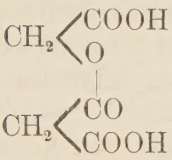
5) 

Am vollständigsten und zum Teil durch neuere im Bonner chemischen Laboratorium ausgeführte Arbeiten von Anschütz und Biernaux sind diese Formen bei der einfachsten α-Oxysäure, bei der Glycolsäure, bekannt. Von ihr leiten sich die nachstehenden Verbindungen ab:

A. Unvollständige Anhydride.



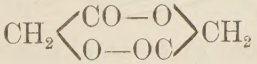
Diglycolsäure.



sogenanntes Diglycolsäureanhydrid von Fahlberg[1]).

B. Vollständige Anhydride.

Wirkliches Glycolsäureanhydrid von Anschütz[2]) und Biernaux:



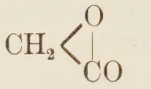
Glycolid.

---

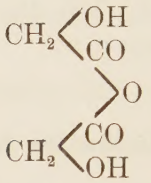
[1]) Journ. f. pr. Chem. 7. 336.

[2]) Inaug-Dissert. 1891 u. B. B. XXVI. 560.

Die der Theorie nach möglichen Anhydride:



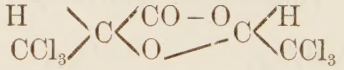
und



sind bei der Glycolsäure ebensowenig bekannt, wie bei andern α-Oxysäuren und scheinen nicht existenzfähig zu sein.

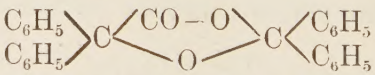
Eine eigentümliche, unter Kohlenoxydabspaltung verlaufende Anhydridbildung glauben neuerdings Klinger und Standtke[1]) bei der Benzilsäure, die als Diphenylglycolsäure aufzufassen ist, beobachtet zu haben.

Unter dem Einfluss von konzentrierter Schwefelsäure verwandelt sich nämlich diese Säure unter Verlust von Wasser und Kohlenoxyd in eine eigentümliche, nach Klinger und Standtke dem Chloralid:



ähnlich konstituierte Substanz:

$$2\,(C_6H_5)_2C(OH)COOH = 2\,H_2O + CO +$$



Es lag nahe, diese Reaktion wie folgt, auszulegen.

Unter dem Einflusse der konzentrierten Schwefelsäure bildet sich zuerst das dem Glycolid ent-

[1]) Inaug.-Dissert. Bonn. 1890.

sprechende vollständige Anhydrid der Benzilsäure, das Diphenylglycolid;

$$2\,(C_6H_5)_2C(OH)COOH = 2\,H_2O + \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} CO{-}{-}O \\ O{-}CO \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}$$

welches dann Kohlensäure abgiebt und in die neue Verbindung übergeht.

Wenn sich die Benzilsäure wirklich so verhielt, so lag eine bemerkenswerthe Abweichung von einer schon vor längerer Zeit durch v. Pechmann aufgestellten Regel vor, nach der sich α-Oxysäuren unter der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure in Ameisensäure resp. Kohlenoxyd und Wasser, und in diejenigen Ketone Aldehyde spalten sollen, aus denen sie durch Addition von Blausäure erhalten werden können[1]).

Nachstehende Formel drückt diese Regel aus:

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix} = \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!CO + HCOOH = \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!CO + CO + H_2O.$$

Bei der Aethylidenmilchsäure war ein solcher Zerfall bereits durch die Untersuchungen von Erlenmeyer[2]) bekannt, nach denen sie sich beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure im geschlossenen Rohr auf 130° in Ameisensäure und Aldehyd spaltet:

$$\begin{matrix} H \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix} = \begin{matrix} H \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CO + HCOOH.$$

Bei der Apfelsäure fand v. Pechmann[3]), dass sich dieselbe in ganz ähnlicher Weise, wie die Milch-

---

[1]) B. B. 17. 936 u. 2542.
[2]) Zeitschr. f. Chemie. 1868. 343.
[3]) B. B. 17. 2384.

säure spaltet, nämlich in Ameisensäure und den Halbaldehyd der Malonsäure:

$$\begin{array}{l}\mathrm{CH(OH)COOH}\\ \mathrm{CH_2COOH}\end{array} = \begin{array}{l}\mathrm{CHO}\\ \mathrm{CH_2COOH}\end{array} + \mathrm{CH_2O_2}.$$

Der Halbaldehyd der Malonsäure erleidet jedoch unter den Versuchsbedingungen eine weitere Veränderung, insofern zwei Moleküle desselben ein Molekül Wasser verlieren und sich zu Cumalinsäure $C_6H_4O_2$ kondensieren:

$$2\begin{array}{l}\mathrm{CHO}\\ \mathrm{CH_2COOH}\end{array} = \mathrm{H_2O} + \mathrm{C_6H_4O_4}.$$

Verläuft die Reaktion bei Gegenwart von Phenol, so vereinigt sich der Malonsäurealdehyd mit diesem zu Oxyphenylmilchsäure:

$$\mathrm{C_6H_5OH} + \begin{array}{l}\mathrm{CHO}\\ \mathrm{CH_2COOH}\end{array} =$$

$$\mathrm{C_6H_4}\begin{array}{l}\mathrm{OH}\\ \mathrm{CH(OH)CH_2COOH}\end{array},$$

die ihrerseits unter Abgabe von zwei Molekülen Wasser in Cumarin übergeht:

$$\mathrm{C_6H_4}\begin{array}{l}\mathrm{OH}\\ \mathrm{CH(OH)COOH}\end{array} =$$

$$\mathrm{C_6H_4}\begin{array}{l}\mathrm{O\text{———}CO}\\ \mathrm{CH = \quad CH}\end{array} + 2\ \mathrm{H_2O}.$$

Noch durchsichtiger gestaltet sich der Verlauf, wie ebenfalls v. Pechmann gezeigt hat, bei der Citronensäure. Diese spaltet sich, wenn sie mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt wird, ziemlich glatt in Kohlenoxyd, Wasser und Acetondicarbon-

säure, vollkommen der oben erwähnten Regel entsprechend:

$$\begin{array}{l} CH_2-COOH \\ | \\ C(OH)COOH = CO + H_2O + \\ | \\ CH_2-COOH \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CH_2-COOH \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2-COOH. \end{array}$$

Abweichend von den bisher aufgeführten Säuren verhält sich nach Friedländer[1]) eine aromatische α-Oxysäure, die Diphenylenglycolsäure:

$$(C_6H_4)_2C(OH)COOH.$$

Sie zerfällt nach ihm beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure unter Bildung von Fluorenäther gemäss folgender Stellung:

$$2\begin{array}{l} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array}\!\!>C(OH)COOH - 2\,CO_2 - H_2O =$$

$$\begin{array}{l} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{array}\!\!>CH-O-CH<\!\!\begin{array}{l} C_6H_4 \\ C_6H_4. \end{array}$$

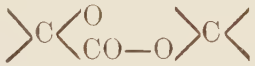
Indessen haben schon Klinger und Standke[2]) nachgewiessen, dass Friedländer's Angabe auf einem Irrtum beruhen muss, insofern nach ihnen die Diphenylenglycolsäure sich ebenso wie die Diphenylglycolsäure, die Benzilsäure unter Kohlenoxydentwicklung in konzentrierter warmer Schwefelsäure auflöst.

---

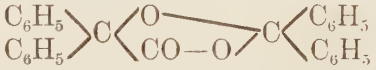
[1]) B. B. 1877. 534.

[2]) B. B. 10, 535; vergl. auch Standke, Inaug.-Dissert. pag. 42.

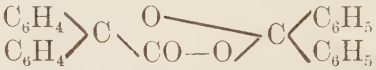
Die Beobachtungen Klinger's und Standke's über Benzilsäure sind im Bonner chemischen Institut neuerdings von Klinger und Matz weiter verfolgt worden. Hierbei hat sich, was noch nicht veröffentlicht ist, herausgestellt, dass die Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure wirklich zu einer Substanz führt, welche die auch dem Chloralid eigentümliche Gruppe:



enthält; hierbei findet aber auch eine Oxydation statt, was Klinger und Standke entgangen war, der Art, dass dem Reaktionsprodukte nicht die Formel:



sondern die nachstehende zukommt:



Wenn man nun aus dem vorliegenden Material auch schliessen konnte, dass die α-Oxysäuren der Fettreihe sich nach der von v. Pechmann aufgestellten Regel, diejenigen der aromatischen Reihe dagegen in anderer, komplizierterer Weise unter der Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure zersetzen, so erschien es doch wünschenswerth, diesen Schluss durch erneute Untersuchungen auf seine Gültigkeit zu prüfen. Ferner war bei Beginn der im Folgenden mitgeteilten Arbeit die Konstitution der von Klinger und Standke aus Benzilsäure erhaltenen Substanzen noch keineswegs sicher gestellt; die Wahrscheinlichkeit der von ihnen für die Reaktion gegebenen Interpretation würde ganz erheblich ge-

steigert worden sein, wenn sich herausgestellt hätte, dass aus der Trichlormilchsäure selbst Chloralid entsteht:

$$2\ \begin{matrix}CCl_3\\H\end{matrix}\!\!>\!C(OH)COOH =$$

$$\begin{matrix}CCl_3\\H\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix}CO-O\\O-OC\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix}CCl_3\\H\end{matrix} + 2\,H_2O =$$

$$\begin{matrix}CCl_3\\H\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix}O\\O-CO\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix}CCl_3\\H\end{matrix} + CO + 2\,H_2O.$$

Ich unternahm es, von diesem Gesichtspunkte aus einige α-Oxysäuren zu untersuchen.

Eine Entscheidung war am schnellsten bei der Trichlormilchsäure zu führen.

Verhielt sich diese nach v. Pechmann's Regel, so musste sie in Chloroform, Kohlenoxyd und Wasser zerfallen:

$$CCl_3CH(OH)COOH = CCl_3COH + CO + H_2O;$$

verlief die Reaktion in der Weise, wie Klinger und Standke für die Benzilsäure annehmen, so war nach den soeben angeführten Gleichungen die Bildung von Chloralid zu erwarten.

Ich habe daher meine Arbeit mit dieser Untersuchung begonnen. Ausserdem habe ich noch das Verhalten von:

2) Milchsäure,
3) Lactid,
4) Phenylmilchsäure, d. i. Mandelsäure

gegen konzentrierte Schwefelsäure untersucht.

Trichlormilchsäure gegen konzentrierte Schwefelsäure.

Die zu meinen Versuchen dienende Trichlormilchsäure habe ich mir nur zum kleinen Teil selbst dargestellt; die meiste habe ich von Kahlbaum bezogen; sie besass den richtigen Schmelzpunkt 108°.

Die Versuche sind mit geringen Abänderungen, was die Mengenverhältnisse zwischen Schwefelsäure und Trichlormilchsäure anlangt, mehrfach wiederholt worden; da das Resultat immer das nämliche blieb, beschreibe ich hier nur einen derselben genau.

10 g Trichlormilchsäure wurden in einem Fraktionskolben mit der fünffachen Menge reiner konzentrierter Schwefelsäure übergossen. Bei gewöhnlicher Temperatur löst sich die Trichlormilchsäure nur langsam auf; eine Reaktion ist kaum wahrzunehmen. Diese tritt aber sofort mit grosser Lebhaftigkeit ein, wenn man den Kolben auf ein siedendes Wasserbad bringt.

Die Substanz löst sich schnell auf, gleichzeitig tritt lebhafte Entwicklung eines Gases ein, welches aus fast reinem Kohlenoxyd besteht. Nach kurzer Zeit beginnt die Flüssigkeit sich zu trüben, Öltropfen scheiden sich ab und erstarren bald krystallinisch. Über der Flüssigkeit setzen sich an den Wänden des Kolbens lange Nadeln ab. Nach anderthalbstündigem Erhitzen ist die Entwickelung von Kohlenoxyd so gut wie beendet.

Das mit Wasser gewaschene Gas nahm einen Raum von 700 ccm ein (auf 0° und 760 mm, red).

Nach der Gleichung:

$$2\,CCl_3CH(OH)COOH = 2\,H_2O + CO + C_5Cl_6H_2O_3$$

hätten sich aus 10 g Trichlormilchsäure 576 ccm entwickeln müssen, nach der von v. Pechmann aufgestellten Regel dagegen, also nach der Gleichung:

$$2\,CCl_3CH(OH)COOH = 2\,H_2O + 2\,CO + CCl_3COH$$

hätte die doppelte Menge, d. h. 1152ccm entstehen sollen; thatsächlich wohl noch mehr, da unter den Versuchsbedingungen auch das Chloral unter Kohlenoxydentwickelung von konzentrierter Schwefelsäure angegriffen wird.

Die erkaltete Masse goss ich in Wasser, hierbei schied sich eine weisse, krystallinische Substanz aus, die mit Wasser bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion gewaschen und dann im Exsikkator getrocknet wurde. Die Ausbeute betrug 7,5 g und bestand, wie der Schmelzpunkt 115° zeigte, aus Chloralid.

Durch Umkrystallisieren aus verdünntem heissen Alkohol oder aus absolutem Äther wurde es in langen Prismen erhalten.

Zwei Chlorbestimmungen der umkrystallisierten Verbindung nach Carius lieferten folgende Resultate:

I. 0,4170 g Substanz gaben 1,1102 g AgCl = 0,2755 g Cl = 66,06 %

II. 0,3208 g Substanz gaben 0,8581 g AgCl = 0,2126 g Cl = 66,20 %.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_5Cl_6C_2O_3$	I.	II.
% Cl 65,94	66,06	66,20.

Wie schon bemerkt wurde dieser Versuch mit den nämlichen Erfolgen mehrmals wiederholt. Aus 10 g Trichlormilchsäure entstanden dabei mit nur geringen Abweichungen immer 7,5 g Chloralid. Wenn die Reaktion ähnlich verläuft, wie nach Klinger und Standke's Annahme bei der Benzilsäure, so müssen aus 10 g Trichlormilchsäure 8,4 g Chloralid entstehen.

Die thatsächlich erhaltene Menge entspricht also der unter dieser Voraussetzung zu erwartenden fast vollkommen. Ein Theil der Trichlormilchsäure erleidet offenbar eine tiefere Zersetzung, denn in den Waschwässern, durch welche das entwickelte Kohlenoxyd ging, liess sich Salzsäure und auch Chloral nachweisen.

Indessen gestattete diese Reaktion doch auch noch andere Auslegungen, als die oben gegebene.

Man konnte nämlich annehmen, dass ein Theil der Trichlormilchsäure nach der v. Pechmann-schen Regel in Chloral und Ameisensäure zerfällt, und dass dann der andere Theil sich mit dem Chloral zu Chloralid verbindet:

$$CCl_3CH(OH)COOH + CCl_3COH =$$
$$CCl_3CH\left\langle\begin{matrix} O \\ CO-O \end{matrix}\right\rangle CHCCl_3 + H_2O.$$

Der Zerfall der Trichlormilchsäure in Chloral konnte aber auch ein vollständiger sein und das Chloral durch die Schwefelsäure in Chloralid verwandelt werden.

Drittens konnten diese beiden Reaktionen nebeneinander verlaufen.

Um hierüber Aufschluss zu erhalten, war es nöthig, die folgenden Versuche anzustellen.

Bekanntlich hat Nenki nachgewiesen, dass Milchsäure und Chloral bei Gegenwart von warmer

konzentrierter Schwefelsäure sich zu Milchsäuretrichloräthylidenester vereinigen.[1])

$$CH_3CH(OH) + CCl_3COH = H_2O + CH_3CH\begin{matrix}O\\ CO-O\end{matrix}CHCl_3.$$

Da nun nach Versuchen von Wallach und Heymer[2]) Trichlormilchsäure und Chloral sich bei 150°—160° zu Chloralid verbinden, so war die Entstehung des letzteren aus Trichlormilchsäure und Chloral bei Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure nicht zu bezweifeln.

Für die Beantwortung der vorliegenden Frage musste jedoch festgestellt werden, mit welcher Leichtigkeit und wie vollständig die Vereinigung erfolge.

Trichlormilchsäure und Chloral.

Um dies zu erfahren, erhitzte ich 10 g Trichlormilchsäure und 8,5 g Chloralhydrat — dies sind die Verhältnisse der Molekulargewichte — mit 100 g reiner konzentrierter Schwefelsäure auf dem siedenden Wasserbade in einem Apparate, der das Waschen, Auffangen und Messen der sich entwickelnden Gase ermöglichte. Die Reaktion verlief ganz so, wie ich oben bei der Trichlormilchsäure beschrieben habe.

Das sich entwickelnde Kohlenoxyd betrug auf Normaldruck und -Temperatur reduziert 500 ccm, also nur unbedeutend weniger, als wenn sich die Trichlormilchsäure in der von Klinger und Standke angenommenen Art zu Chloralid verwandelt hätte. (576 ccm.) Dagegen war die Ausbeute an Chloralid, die nach Klinger und Standke

[1]) Journ. pract. Chem. (2) 17. 239.
[2]) B. B. 1876. 545.

8,4 g hätte betragen sollen, eine ganz bedeutend grössere: sie betrug 14 g.

Hätten sich Trichlormilchsäure und Chloral direkt nur unter Wasseraustritt mit einander vereinigt, so würde die Ausbeute 17,4 g betragen haben.

Das Gas, das sich dabei entwickelt hatte, enthielt sehr beträchtliche Mengen von Chlorwasserstoff.

Eine sichere Schlussfolgerung auf den Mechanismus der Reaktion konnte auch aus diesem Versuche nicht gezogen werden, wenn gleich aus der beträchtlichen Menge von Kohlenoxydentwickelung hervorgeht, dass die Bildung von Chloralid nur zu einem geringen Theile durch Vereinigung von Trichlormilchsäure und Chloral vor sich gegangen sein kann.

Um weitere Aufschlüsse zu erhalten habe ich untersucht wie die Einwirkung von

konzentrierter Schwefelsäure auf Chloral

unter den gegebenen Bedingungen verläuft.

Ueber die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Chloral ist schon mehrfach gearbeitet worden. Zuerst von Städeler[1]), ihm verdanken wir die Bekanntschaft mit Chloralid, dessen Formel dann von Kekulé[2]), dessen Konstitution von Wallach[3]) festgestellt wurde.

Von letzterem und von Grabowski[4]) rührt die Methode her, die noch jetzt zur Darstellung von Chloralid angewandt wird:

---

[1]) Ann. Chem. 61, 104, ferner 106, 254.
[2]) Ann Chem. 105, 293.
[3]) Ann. Chem. 193, 1. 18.
[4]) B. B. VIII. 1433.

Chloralhydrat mit einem Gemische von konzentrierter und fester Schwefelsäure auf 80°—105° zu erhitzen.

Gerade, weil bei diesen Versuchen meistens rauchende Schwefelsäure zur Verwendung kam, musste ich für meine Zwecke nochmals die Einwirkung der gewöhnlichen konzentrierten Schwefelsäure (spec. Gew. 1,842) auf Chloral untersuchen. Ich arbeitete hier gleich nach etwas grösserem Massstabe. 100 g Chloralhydrat und 500 g. konzentrierte Schwefelsäure wurden in einem Kolben mit einander gemischt; es findet dabei eine beträchtliche Abkühlung statt, das Chloral schwimmt anfangs als Öl oben auf, setzt sich aber bald zu Boden. Die Kohlenoxydentwickelung begann erst, als die Mischung auf 50° erwärmt worden war. Auf dem siedenden Wasserbade ging dann die Kohlenoxydentwickelung lebhaft vor sich; im Laufe von $3^1/_2$ Stunden entwickelten sich 2100 ccm. Als nach 24 Stunden die Masse von Neuem erwärmt wurde, entwickelte sich viel Salzsäure; die Chloralidbildung war schon beim erstmaligen Erwärmen so gut wie beendet. Die Ausbeute an Chloralid betrug 55 g, also grade so viel wie nach der von Wallach und Grabowski vorgeschlagenen Methode.

Für die Darstellung von Chloralid genügt es demnach, in der soeben beschriebenen Weise zu verfahren, d. h. Chlorhydrat und konzentrierte Schwefelsäure bis zum Aufhören der Kohlenoxydentwickelung auf dem siedenden Wasserbade zu erwärmen.

Um den Unterschied im Verlauf der Reaktion bei Anwendung von Chloral einerseits und Trichlormilchsäure andererseits nochmals recht deutlich zu machen, stellte ich den nachfolgend beschriebenen Versuch an.

Je 2 g Chloralhydrat und Trichlormilchsäure wurden mit je 20 g konzentrierte Schwefelsäure in gleich weite Reagenscylinder gebracht und im Wasserbade neben einander erwärmt. Das sich entwickelnde Gas wurde durch Silbernitratlösung geleitet. Aus dem mit Trichlormilchsäure beschickten Rohre entwickelte sich ein gleichmässiger Strom von Kohlenoxyd, dem nur sehr wenig Chlorwasserstoff beigemengt war. Erst nach Verlauf einer halben Stunde, als die Chloralidbildung schon fast zu Ende war, traten beträchtliche Mengen Chlorwasserstoff auf.

Anders bei dem Versuch mit Chloralhydrat. Hier schied sich in der Vorlage von Anfang an reichlich Chlorsilber ab, und erst nach einer halben Stunde begann die Ausscheidung von Chloralid.

Aus all diesen Versuchen geht nach meiner Ansicht zum mindesten mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor, dass die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Trichlormilchsäure, d. h. die glatte Bildung von Chloralid aus den letzteren, nicht so verlaufen kann, dass sich aus der Trichlormilchsäure zuerst Chloral und aus diesem alsdann Chloralid bildet; dagegen spricht die grosse Ausbeute an letzteren und der Umstand, dass dem sich entwickelnden Kohlenoxyd nur wenig Salzsäure beigemengt ist.

Die Bildung von Chloralid kann aber auch nicht in der Weise vor sich gehen, dass sich eine Hälfte der Trichlormilchsäure in Ameisensäure und Chloral spaltet, mit welchem sich die andere Hälfte zu Chloralid verbindet; denn in diesem Falle sollte sich aus einer Mischung molekularer Mengen von Trichlormilchsäure und Chloral kein Gas entwickeln.

Die Erklärung, welche den von mir gefundenen Thatsachen am meisten Rechnung trägt, ist demnach

ähnlich derjenigen, die von Klinger und Standke auf die Benzilsäure angewandt wurde: es bildet sich zuerst das Hexachlorlactid:

$$CCl_3CH\begin{matrix}O-OC\\CO-O\end{matrix}CHCCl_3$$

und aus diesem, durch Abspaltung von Kohlenoxyd, das Chloralid.

Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Äthylidenmilchsäure.

Die Aethylidenmilchsäure ist schon mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen, so dass es überflüssig erscheinen könnte, nochmals darüber zu arbeiten. Indessen hat man diesen früheren Arbeiten die Schwefelsäure sehr energisch auf sie einwirken lassen, so dass sie bei dieser Reaktion fast ganz zerstört wurde.

So behandelte Pelouze[1]) milchsaure Salze in gelinder Wärme mit der fünf- bis sechsfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure, wobei neben Kohlenoxyd ein schwarzer Körper entstand, den er für Ulminsäure hielt.

Pelouze empfiehlt, auf diese Weise Kohlenoxyd darzustellen. Er zog auch bereits in Betracht, letzteres könne etwa aus vorher gebildeter Ameisensäure entstanden sein, und er suchte, wie wohl vergeblich, nach dieser unter den Reaktionsprodukten.

Strecker[2]) behandelte die Milchsäure mit rauchender Schwefelsäure und fand, dass dabei Methionsäure, d. i. Methylendisulfosäure $CH_2(SO_3H)_2$ entsteht. Also auch hier war das Molekül der Milchsäure vollständig zerstört worden. Endlich

[1]) Ann. Chem. 53, 112.
[2]) Ann. Chem. 118, 219.

haben Erlenmeyer[1]) und Wislicenus[2]) auch die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Milchsäure bei höherer Temperatur und im geschlossenen Rohr untersucht.

Erlenmeyer arbeitete mit gewöhnlicher, Wislicenus mit Paramilchsäure. Beide fanden, dass hierbei die Bildung von Ameisensäure und Aldehyd statt hat.

Ich habe nochmals die Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf Milchsäure bei gewöhnlicher Temperatur untersucht in der Hoffnung, die Reaktion würde ähnlich verlaufen, wie bei der Benzilsäure oder Trichlormilchsäure. In diesem Falle wäre ein Körper entstanden, der als Muttersubstanz des Chlorids zu betrachten gewesen sein würde und der als solcher Interesse genug bot:

$$2\,CH_3CH(OH)COOH = CH_3CH\begin{matrix}\diagup CO-O \diagdown \\ \diagdown\ \ O\ \ \diagup\end{matrix}CHCH_3$$
$$+ 2\,H_2O + CO.$$

Auch in diesem Falle führte ich den Versuch — der überdies ebenfalls, aber immer mit geringem Erfolge, mehrmals wiederholt wurde — in grösserem Massstabe aus.

100 g reine Kahlbaum'sche Milchsäure wurden mit 500 g konzentrierter Schwefelsäure gemischt.

Die Mischung blieb 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Entwickelung von Kohlenoxyd trat während dieser Zeit nicht oder doch nur in höchst geringem Grade ein.

Schon hieraus müsste geschlossen werden, dass unter diesen Bedingungen die Reaktion jedenfalls nicht in der gewünschten Weise verläuft.

---

[1]) Zeitschr. für Chem. 1868.

[2]) Ann. Chem. 167, 333.

Nach der angegebenen Zeit wurde die Mischung auf Eis gegossen, mit Wasser verdünnt und mehrmals mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten desselben hinterblieb eine gelbliche mit Wasser mischbare Flüssigkeit, die ihrer höchst geringen Menge wegen nicht weiter untersucht werden konnte.

Die mit Aether ausgezogene Flüssigkeit wurde nun mittelst Baryumcarbonat von Schwefelsäure befreit und neutralisiert.

Die von Baryumsulfat alfiltrierten Lösungen hinterliessen beim Eindampfen ein schwach gelblich gefärbtes, syrupöses Baryumsalz in beträchtlicher Menge. Nach einiger Zeit wurde es hart, spröde, sogar krystallinisch. Die analytische Untersuchung ergab Resultate, die mit den von H. Meyer[1]) erhaltenen gut übereinstimmten. Das lufttrockene Salz schmolz bei 100°. Es besitzt 4 Moleküle Krystallwasser, die es auch bei längerem Trocknen und Erhitzen auf 100° nicht verliert. Erst bei 110° giebt es 2 Moleküle davon ab und bleibt dann konstant.

0,9645 g verloren bei vierstündigem Trocknen 8,31% Wasser. Die zurückbleibenden 0,8843 g wurden in Wasser gelöst, aus der Lösung der Baryt mit Schwefelsäure ausgefällt. Ich erhielt 0,5327 g $BaSO_4$ = 0,2479 g Ba = 35,43 %, auf die getrocknete Masse berechnet, welcher nach Meyer die Zusammenstellung

$$Ba(C_3H_5O_3)_2 + 4H_2O$$

entsprechend 35,40 % Ba zukommt.

Von derselben Substanz lieferten mit konzentrierter Salpetersäure auf dem Wasserbade erhitzt und mit Schwefelsäure behandelt:

0,3512 g = 0,2111 g $BaSO_4$ = 0,1242 g Ba.
0,3261 g = 0,7981 g $BaSO_4$ = 0,4693 g Ba.

---

[1]) H. Meyer B. B. 1886, 2454.

Berechnet für:		Gefunden:		
$(C_3H_5O_3)_2Ba + 4H_2O$.		I.	II.	III.
% Ba	35,40	35,43	35,37	35,38.

Das Baryumsalz von einer anderen Darstellung wurde gepulvert und längere Zeit im Vakuum über Schwefelsäure, dann bei 110° getrocknet. Es schmolz jetzt nicht mehr bei 100°.

1,3421 g davon verloren aber, über diese Temperatur bis zur Gewichtskonstanz erhitzt, 0,0569 g = 5,61 % Wasser.

Ein Theil der getrockneten Substanz wurde im Tiegel verbrannt, dann mit Schwefelsäure geglüht und gewogen.

I. 0,6341 g Substanz lieferten 0,4428 g $BaSO_4$ = 0,2603 g Ba = 41,06 %.

II. 0,4192 g = 0,2933 g $BaSO_4$ = 0,1396 Ba = 41,09 %.

III. 0,6840 g = 0,4803 g $BaSO_4$ = 0,2829 Ba = 41,17 % Ba.

Berechnet für:		Gefunden:		
$(C_3H_5O_3)_2Ba + 2H_2O$		I.	II.	III.
% Ba	41,14	41,06	41.09	41,07.

Charakteristischer als das Baryumsalz ist für die gewöhnliche Milchsäure das Zinksalz. Um es darzustellen füllte ich aus der Lösung des Baryumsalzes das Baryum durch vorsichtigen Zusatz von Zinksulfatlösung aus. Beim Eindampfen der Filtrate vom schwefelsauren Baryt gewann ich das gewünschte Salz in gelblichen krystallinischen Krusten.

Beim Umkristallisieren derselben erhielt ich schöne, weisse, zusammenhängende spiessige

Nadeln. Ihre Zusammensetzung entsprach der Formel:

$(C_3H_5O_3)_2Zn\ 3\,H_2O$ [1])

1,5890 g Substanz verloren bei 100° 0,2888 g = 18,20 % H_2O.

Berechnet für: $(C_3H_5O_3)_2Zn\ 5\,H_2O$	Gefunden:
% H_2O 18,18	18,20

0,8634 g des getrockneten Salzes lieferten 0,2919 g ZnO = 0,2343 g Zn

1,3002 g = 0,4396 ZnO = 0,3527 g Zn.

Berechnet für: $(C_3H_5O_3)_2Zn$	Gefunden: I.	II.
% Zn 26,75	27,10	27,14.

Aus diesen Versuchen geht demnach hervor, dass die Milchsäure bei gewöhnlicher Temperatur durch konzentrierte Schwefelsäure nicht verändert wird.

Ich versuchte nun noch, ob nicht bei mässig erhöhter Temperatur die Reaktion sich im gewünschten Sinne vollzöge.

Milchsäure und Schwefelsäure wurden in dem oben angegebenen Verhältnisse gemischt, und dann wurde die Temperatur bis auf 60° gesteigert.

Dabei trat aber offenbar eine tiefer greifende Zersetzung ein. Kohlenoxyd entwickelte sich sehr lebhaft, die Flüssigkeit bräunte sich sehr stark, Geruch nach Aldehyd trat auf. Nach beendigter Gegenentwickelung verarbeitete ich die schwarzbraun gewordene Flüssigkeit in der oben angeführten Weise, ohne dabei jedoch irgend einen recht charakterisierten Körper auffinden zu können.

---

[1]) Wisliceuns, Ann. Chem. 126, 228.

Verhalten von Lactid gegen konzentrierte Schwefelsäure.

Ich habe auch versucht, vom Lactid ausgehend, zu der Muttersubstanz des Chloralids, zum Milchsäureäthylidenester zu gelangen.

Zur Darstellung des Lactids bediente ich mich im Wesentlichen der von Wislicenus[1]) angegebenen Methode, Milchsäure im Luftstrome längere Zeit auf 150° zu erhitzen. Man erhielt nach derselben eine ganz befriedigende Ausbeute an Lactid, wenn auch das Reinigen desselben von gefärbten und riechenden Nebenprodukten mit ziemlich beträchtlichen Verlusten verknüpft war.

Durch Destillation im Vakuum das Lactid von den Beimengungen zu trennen, gelang mir nicht, da die Flüssigkeit stets überschäumte.

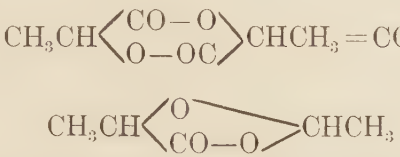
Bequemer gestaltet sich die Darstellung und besonders die Reinigung von Lactid, wenn man den Luftstrom durch einen solchen von indifferentem Gase versetzt; ich wählte Kohlensäure als solches.

Die erhitzte Masse blieb hierbei auch nach Verlauf mehrerer Tage fast ungefärbt; das Lactid liess sich dann durch Destillation im Vakuum unter Anwendung eines Eierkolbens schon in recht reinem Zustande gewinnen. Durch Abpressen auf Porzellan und Umkrystallisieren aus Chloroform ist es völlig

[1]) Wislicenus, Ann. Chem. 167, 338.

rein und in schönen Krystallen zu erhalten. Der Schmelzpunkt ist der von Wislicenus angegebene: 124°—125°.

In der Hoffnung, die nachstehend formulierte Spaltung herbeiführen zu können:



löste ich 10 g Lactid in der zehnfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur auf. Die Lösung erfolgte leicht und ohne Gasentwickelung; bei gelindem Erwärmen trat eine solche von Kohlenoxyd mit grosser Lebhaftigkeit ein (aus 10 g ca. 1500 ccm), und die Lösung bräunte sich sehr stark.

Auch hier lieferte die weitere, wie oben ausgeführte Verarbeitung der Lösung keine greifbaren Mengen irgend welcher organischen Verbindung.

Mandelsäure gegen konzentrierte Schwefelsäure.

Dimandelsäure.

Da vorläufige Versuche mir gezeigt hatten, dass bei gewöhnlicher und in noch stärkerem Masse bei erhöhter Temperatur konzentrierte Schwefelsäure aus der Mandelsäure, unter Entwickelung von Kohlenoxyd, schwer fassbare Sulfosäuren erzeugt, liess ich die Reaktion unter starker Abkühlung vor sich gehen.

100 g gepulverte, von Kahlbaum bezogene Mandelsäure (Schmelzpunkt 118°) trug ich nach und nach in die zehnfache Menge konzentrierter Schwefelsäure ein, die durch eine Mischung von Eis und Kochsalz gut gekühlt wurde. Die Temperatur der Lösung stieg nie über 5°. Die Mandelsäure löst sich ziemlich schnell auf, die dabei stattfindende Entwickelung von Kohlenoxyd ist höchst unbedeutend, so lange nicht grössere Mengen von Mandelsäure auf einmal eingetragen werden. Nach zehnstündigem Stehen der Lösung, wobei gesorgt wurde, dass sie nicht eine höhere, als die angegebene Temperatur annahm, goss ich sie, die ganz farblos oder höchstens schwach hellgelb gefärbt war, auf Eis und erzielt so einen weissen, flockigen Niederschlag.

Manchmal war derselbe ganz schwach violett gefärbt. Er wurde abfiltriert, sehr gut ausgewaschen und auf unglaçiertem Porzellan getrocknet. Lufttrocken wog derselbe bei mehreren Versuchen zwischen 90 und 95 g, so dass anzunehmen ist, die Mandelsäure werde unter angegebenen Bedingungen fast vollständig in diese Substanz verwandelt. Eine geringe Menge zersetzt sich aber auch unter Bildung von Benzaldehyd, dessen Geruch dem Rohprodukt anhaftet.

Die Reinigung der neuen Verbindung wurde durch den Umstand erschwert, dass sie krystallisiert zu erhalten war, und dass sie sich in den verschiedenen Lösungsmitteln entweder ganz ungemein leicht oder so gut wie gar nicht löste. So wurde sie von Alkohol, Methylalkohol, Aceton und Eisessig ungemein leicht, von Benzol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Petroläther nur sehr schwer gelöst. Beim Verdunsten der Lösungsmittel hinterblieben harzige sehr bald spröde werdende Tröpfchen.

Die Substanz verhält sich wie eine Säure, löst sich in Alkalien leicht auf und wird aus diesen Lösungen durch Säuren abgeschieden. Dieses Verhalten wurde zur Reinigung benutzt. In eine verdünnte alkoholische Lösung der Substanz leitete ich Ammoniakgas, wobei sich das Ammoniaksalz als weisses amorphes Pulver absetzte. Es wurde abfiltriert, mit Alkohol gewaschen, in Wasser gelöst und durch Mineralsäure zersetzt.

Die Säure schied sich nun als ein weisses, amorphes, geruchloses Pulver aus. Sie wurde mit Wasser gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 155°.

Den Analysen nach besteht sie aus:

Dimandelsäure $C_{16}H_{14}O_5$

$C_6H_5CH-COOH$

$>O$

$C_6H_5CH-COOH$

I. 0,3137 g Substanz im offenen Rohr mit Kupfer verbrannt lieferten:

0,7745 g CO_2 = 0,2112 g C = 67,33 %.

II. 0,2702 g Substanz ergaben:

0,6730 g CO_2 = 0,1185 g C = 67,23 %

0,1188 g H_2O = 0,0132 g H = 4,89 %.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{16}H_{14}O_5$		I.	II.
% C	67,13	67,33	67,23
% H	4,89	4,90	4,89.

Der Körper wurde sehr oft dargestellt und fiel immer ganz gleichmässig aus, nur einmal, als ich eine grössere Menge davon in Natronlauge aufgelöst und aus dieser Lösung durch Salzsäure gefällt hatte, verwandelte sich das gut ausgewaschene Produkt beim Trocknen im Exsikkator in eine Masse durchscheinender, undeutlich ausgebildeter Krystalle.

In ihrem Verhalten gegen Lösungsmittel u. s. w. glich dieselbe ganz und gar der amorphen Verbindung; auch was die Zusammensetzung angeht, wie aus nachstehender Analyse hervorgeht:

0,4695 g Substanz gaben 1,1589 g CO_2 = 0,3158 g C und 0,2072 g H_2O = 0,0308 g H.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{16}H_{14}O_5$		
% C	67,13	67,34
% H	4,89	4,91.

Salze der Dimandelsäure.

Ebenso wie die Zusammensetzung der neuen Säure der Dimandelsäure entspricht, so auch die Basicität, wie aus der Untersuchung der Salze hervorgeht.

Das Natrium- und das Kaliumsalz, durch Neutralisieren der betr. Laugen oder Carbonate mit der Säure gewonnen und Eindampfen der Lösungen krystallisieren ebensowenig wie die Säure selbst und ihre anderen Verbindungen.

Sie hinterbleiben als gelblich gefärbte Harze, die glasig erstarren. Gepulvert erweisen sie sich als hygroskopisch.

Ich habe auf ihre Untersuchung ihrer unangenehmen Form wegen verzichtet, ebenso wie auf die des Ammoniaksalzes, welches beim Trocknen sehr leicht Ammoniak verliert.

Dimandelsaures Baryum.

Dasselbe wurde aus der Lösung des Natrium- oder Kaliumsalzes mittelst Chlorbaryum abgeschieden; es ist weiss amorph, lässt sich gut auswaschen und bei 100° trocknen.

I. 0,4122 g lieferten 0,1911 g $BaCO_3$ = 0,1329 g Ba = 32,24 %.

II. 0,2885 g ergaben 0,1331 g $BaCO_3$ = 0,093 Ba = 32,36 %.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{16}H_{12}O_5Ba$	I.	II.
% Ba 32,54	32,24	32,36.

Dimandelsaures Silber.

Das Silbersalz habe ich durch Auflösen der Säure im Ammoniak, Verjagen des überschüssigen Ammons auf dem Wasserbade und Fällen dieser Lösung mit Silbernitrat als weissen, unter dem Mikroskop krystallinischen, Niederschlag erhalten.

Zur Analyse wurde das Salz, welches ziemlich leicht empfindlich ist, bei 100° getrocknet.

I. 0,2842 g lieferten 0,1217 g Ag = 42,82 %.

II. 0,5511 g lieferten 0,2664 Ag = 42,90 %.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{16}H_{12}O_5Ag_2$		I.	II.
% Ag	43,12	42,82	42,90.

Dimandelsaures Zink

besteht gleichfalls aus einem weissen amorphen in Wasser unlöslichen Niederschlag.

Zur Analyse wurde das Salz in Wasser suspendiert und mit kohlensaurem Alkali erwärmt. Das auf diese Weise erhaltene basische Zinkcarbonat erfuhr alsdann die übliche Verarbeitung.

I. 0,4122 g lieferten 0,0942 g ZnO = 0,0756 g Zn.

II. 0,3086 g lieferten 0,0707 g ZnO = 0,0567 g Zn.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{16}H_{12}O_5Zn$		I.	II.
% Zn	18,62	18,35	18,39.

Schliesslich habe ich noch

Dimandelsaures Cadmium

dargestellt in der Hoffnung, in ihm ein krystallisierendes Salz zu finden. Aber auch das Cadmiumsalz ist in diesem Falle nur mikrokrystallinisch,

sonst den übrigen Salzen der Erden und Schwermetalle ganz ähnlich.

Zur Analyse wurde wie beim Zinksalze verfahren.

I. 0,7228 g lieferten 0,2251 g CdO = 0,1969 g Cd.
II. 0,3667 g lieferten 0,1145 g CdO = 0,1004 g Cd.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{16}H_{12}O_5Cd$	I.	II.
% Cd 27,58	27,25	27,34.

Dimandelsäure-Methylester.

Für die Beurteilung der Basicität der neuen Säure erschien von Wichtigkeit, einige Ester desselben zu untersuchen. Ich habe nur zwei derselben, den Methyl- und den Aethylester dargestellt, die beide aus weissen amorphen Pulvern bestehen.

Zur Gewinnung der Methylverbindung löste ich 10 g Säure in 100 ccm Methylalkohol auf und leitete in die gut gekühlte Lösung trocknen Chlorwasserstoff bis zur Sättigung ein. Während des Einleitens schied sich eine weisse Substanz aus, die sich aber dann wieder auflöste.

Nach einiger Zeit wurde der Chlorwasserstoff mittelst Luftpumpe entfernt und dann die Lösung in Eiswasser eingetragen. Der Aether fiel hierbei als weisses amorphes Pulver aus. Er wurde gewaschen und im Vakuum getrocknet.

In Eisessig, Benzol, Chloroform, löst er sich, ohne daraus krystallisiert erhalten werden zu können. In Alkohol und Aether zerfliesst er beim Erwärmen, löst sich auf und scheidet sich beim Erkalten als dickes Oel wieder ab.

Er schmilzt bei 93°—94°.

Seine Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0,2634 g lieferten 0,6640 g $CO_2 = 0{,}1810$ g C.

II. 0,2093 g lieferten 0,5291 g $CO_2 = 0{,}1464$ C und 0,1078 g $H_2O = 0{,}0346$ g H.

	Berechnet für: $C_{16}H_{12}O_5(CH_3)_2$	Gefunden: I.	II.
% C	68,78	68,70	68,64
% H	5,76		5,73.

Durch langes Verseifen mit alkoholischem Kali lässt sich aus dem Methylester die Dimandelsäure mit allen vorhin beschriebenen Eigenschaften wieder gewinnen.

Dimandelsäure-Aethylester.

Er wurde ähnlich dargestellt wie der Methylester und gleicht demselben vollkommen.

Ebenso wie dieser besteht er aus einem weissen, ganz ungemein elektrischen Pulver, sein Schmelzpunkt liegt bei 98°.

Die Analysen führten zu nachstehendem Ergebniss:

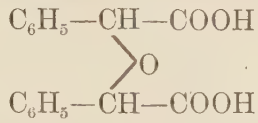
I. 0,2688 g lieferten 0,6928 g $CO_2 = 0{,}1888$ g C und 0,1494 g $H_2O = 0{,}0166$ g H.

II. 0,2687 g lieferten 0,6899 g $CO_2 = 0{,}1878$ g C und 0,1505 g $H_2O = 0{,}0188$ g H.

	Berechnet für: $C_{16}H_{22}O_5(C_2H_5)_2$	Gefunden: I.	II.
% C	70,17	70,29	70,03
% H	6,43	6,27	6,22.

Spaltung der Dimandelsäure durch konzentrierte Salzsäure.

Ich habe die von mir dargestellte neue Säure als Dimandelsäure bezeichnet, ohne indessen bisher einen wirklichen Beweis dafür erbracht zu haben, dass ihr auch thatsächlich die Konstitutionsformel:



zukommt.

Am einfachsten schien ein solcher Beweis durch Rückverwandlung der Di-Säure in gewöhnliche Mandelsäure vermittelst hydrolytischer Spaltung zu führen zu sein.

Bei dahinzielenden Versuchen stellt sich jedoch heraus, dass die Verbindung der beiden Mandelsäurereste durch das Sauerstoffatom eine ganz überaus feste sei. Dieses Sauerstoffatom spielte völlig die Rolle eines Kohlenstoffatoms. Ich habe versucht, die Spaltung durch Erhitzen mit Wasser, mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, mit wässeriger Natronlauge — in diesen Fällen im zugeschmolzenen Rohr und bei höherer Temperatur — oder durch Kochen mit alkoholischen Laugen am Rückflusskühler herbeizuführen: alles vergeblich.

Ich gehe deshalb auf diese Versuche, bei denen viel Zeit und Material verloren ging, nicht näher ein.

Eine Spaltung des Moleküls wurde dagegen durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure herbeigeführt.

Je 5 g Dimandelsäure wurden mit 15 ccm rauchender Salzsäure 8—10 Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 150° erhitzt. Nach Verlauf dieser Zeit hatte sich die Säure in eine zusammengeballte, deutlich krystallinische Masse verwandelt.

Druck war im Rohr nicht vorhanden, die krystallinische Masse wurde von der Salzsäure getrennt und letztere nach dem Verdünnen mit Aether ausgezogen.

Bei dessen Verdunsten hinterblieb ein farbloser, syrupöser Rückstand, der im Exsikkator zu einer weissen, krystallisierten Masse erstarrte. Chlorgehalt und der Schmelzpunkt desselben deuteten darauf hin, dass Phenylchloressigsäure (78°) $C_6H_5CHClCOOH$ vorliege. Aus dieser, neben noch unveränderter Dimandelsäure, bestand auch die oben erwähnte krystallinische Masse. Ich löste sie in Natronlauge auf und füllte diese Lösung vorsichtig nach und nach durch Salzsäure aus.

Die ersten Füllungen enthielten noch unveränderte Di-Säure, die sich in Flocken abschied; die späteren die Phenylchloressigsäure, welche sich ölig abschied. In Aether aufgenommen hinterblieb sie als ein schnell erstarrendes Öl.

Um diese Verbindung als Phenylchloressigsäure zu identifizieren, führte ich sie in Mandelsäure über. Durch mehrmaliges Eindampfen mit Natronlauge gelang dies leicht. Die durch Schwefelsäure freigemachte, durch Aether ausgeschüttelte und umkrystallisierte Mandelsäure besass den Schmelzpunkt 118° und die übrigen charakteristischen Eigenschaften. Die Analyse des aus ihr dargestellten Silbersalzes lieferten folgende Resultate:

I. 0,2285 g Substanz gaben 0,0946 g Ag = 41,90 %.
II. 0,1802 g Substanz gaben 0,0757 g Ag = 42,08 %.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_8H_7O_3Ag$	I.	II.
% Ag 41,70	41,90	42,08.

Die Spaltung durch rauchende Salzsäure war also verlaufen, wie unter den von mir gemachten Voraussetzungen zu erwarten war:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH-COOH \\ \qquad\quad \rangle O \qquad\quad + 2HCl = H_2O + \\ C_6H_5-CH-COOH \end{array}$$

$$2\,C_6H_5CHClCOOH.$$

Reduktion der Dimandelsäure.

Ein zweiter Beweis für die von mir angegebene Konstitution der aus Mandelsäure erhaltenen Säure ergiebt sich aus Reduktionsversuchen.

Eine Dimandelsäure der Konstitution:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH-COOH \\ \qquad\quad \rangle O \\ C_6H_5-CH-COOH \end{array}$$

musste bei der Reduktion Phenylessigsäure liefern. Gegen Natriumamalgam erwies sich die Dimandelsäure in saurer sowohl als in alkalischer Lösung, ebenso gegen nascirenden Wasserstoff bei Anwendung von Zinkstaub und alkalischer Lösung, dagegen wird die erwartete Reduktion durch Jodwasserstoffsäure hervorgerufen.

2 g Säure schloss ich mit 15 ccm rauchender 58 %iger Jodwasserstoffsäure in ein Rohr ein und erhitzte 5 bis 6 Tage auf 150°—160°. Beim Oeffnen zeigten die Röhren sehr starken Druck, die Säure war in eine halbharzige halb ölige Masse verwandelt worden. Der Geruch nach Toluol war deutlich wahrzunehmen, wenngleich es nicht gelang, dasselbe in Substanz zu fassen.

Zur weiteren Verarbeitung auf Phenylessigsäure verdünnte ich den Röhreninhalt mit Wasser, entfärbte mit schwefliger Säure und schüttelte dann das Ganze mit Aether aus. Unveränderte Dimandelsäure und kohlige Substanz blieb ungelöst.

Dem Aether entzog ich darauf die Säure durch Sodalösung und dieser nach dem Ansäuren nochmals durch Aether.

Beim Verdunsten hinterliess derselbe einen syrupösen Rückstand. Derselbe wurde mit heissem Wasser behandelt, etwas flockige Substanz blieb zurück. Aus der wässerigen Lösung schied sich beim Konzentrieren im Vakuum eine ölige Säure ab, die beim Berühren mit etwas fester Phenylessigsäure erstarrte. Die auf diese Weise gewonnene Säure schmolz bei 76°, also dem Schmelzpunkte der Phenylessigsäure.

Zur Ausführung einer Analyse reichte ihre Menge nicht aus.

Oxydation der Dimandelsäure.

Bei der vorsichtigen Oxydation einer Säure von der Konstitution

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH-COOH \\ \qquad\qquad \rangle O \\ C_6H_5-CH-COOH \end{array}$$

durfte man wohl die Entstehung von Benzoylameisensäure (Phenylglyoxylsäure) erwarten, umsomehr, als diese ja auch aus Mandelsäure selbst erhalten worden ist.[1])

Bei energischer Oxydation war dagegen das Auftreten von Benzoësäure zu erwarten.

[1]) Zinke u. Humaeus B. B. X. 1988.

Ich will gleich bemerken, dass bei Anwendung von Oxydationsmitteln, durch die eine solche kräftige Einwirkung zu erwarten war — Chromsäure in Eisessig gelöst, Kaliumdichromat und Schwefelsäure, Salpetersäure — nicht zum Ziele führte, entweder wurde die Dimandelsäure gar nicht angegriffen oder ganz zerstört.

Bei der Oxydation einer alkalischen Lösung von Dimandelsäure mit Kaliumpermanganat gelang es mir hingegen Phenylglyoxylsäure aufzufinden.

40 g Säure löste ich in ganz verdünnter, in mässigem Ueberschuss angewandter Natronlauge auf, erhitzte die Lösung auf dem siedenden Wasserbade und gab nun in kleinen Portionen so lange Kaliumpermanganatlösung hinzu, bis diese nur noch sehr langsam entfärbt wurde.

Aus der von Manganoxyden abfiltrierten, noch heissen Lösung scheidet sich auf Zusatz von Säure viel unveränderte Dimandelsäure ab. Diese wurde von neuem oxydirt. Die Filtrate davon schüttelte ich mehrmals mit Aether aus. Beim Verdunsten desselben hinterblieb ein zäher Syrup, der nun mit wenig Wasser behandelt wurde. Die Hauptmenge ging, unter vorherigem Schmelzen, in Lösung, etwas flockige Substanz blieb zurück. Aus den Lösungen erhielt ich, entweder durch Abdampfen im Vakuum oder durch Ausschütteln mit Aether, die Phenylglyoxylsäure, als allmählich krystallinisch erstarrendes Öl. Gewöhnlich löste sie sich auch jetzt noch nicht vollständig in Wasser und musste dann die oben beschriebene Reinigung nochmals vorgenommen werden.

Diese erhaltene Phenylglyoxylsäure zeigte die von Claisen[1]) angeführten Eigenschaften. Sie schmolz bei 65°.

---

[1]) B. B. 10, 430, 479, 845, B.

Ihr Silbersalz [1]) bestand aus einem weissen, krystallinischen Niederschlag, aus heissem Wasser krystallisierte es in Nadeln.

Die Analyse derselben ergab folgende Resultate:

I. 0,1802 g Substanz lieferten 0,0757 g Ag.

II. 0,2590 g Substanz lieferten 0,1084 g Ag.

	Berechnet für:	Gefunden:	
	$C_6H_5COCOOAg$	I.	II.
% Ag	42,02	42,00	41,86

Auch die für Phenylglyoxylsäure charakteristische Phenylhydrazinverbindung [2]) habe ich mit der durch die Oxydation erhaltenen Säure dargestellt.

Ich erhielt sie, ganz nach Vorschrift von Elbers verfahrend, als voluminösen, gelben, unter dem Mikroskop aus Nadeln bestehenden Niederschlag, der bei 153° schmolz.

Aus verdünnter Essigsäure krystallisierte sie in langen gelben Nadeln.

Schliesslich habe ich das Phenylhydrazin auch auf 165° erhitzt und dadurch aus ihm das Benzilidenphenylhydrazin dargestellt.

$$\begin{array}{l} C_6H_5C{=}N{-}NHC_6H_5 = CO_2 + \\ \quad\;\; \diagdown COOH \\ C_6H_5CH{=}N{-}NHC_6H_5, \end{array}$$

welches aus verdünntem Alkohol in weissen bei 152° schmelzenden Nadeln krystallisierte.

An der Identität der von mir erhaltenen Säure mit Benzoylameisensäure ist wohl hiernach nicht zu zweifeln.

---

[1]) Claisen B. B. 12, 627.

[2]) Elbers, Ann. Chem. 227, 341.

Dimandelsäure gegen fünffach-Chlorphosphor.

Obgleich diese Versuche nicht zu dem erwünschten Resultate, Verwandlung der Dimandelsäure in Phenylchloressigsäurechlorid:

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH-COOH \\ \qquad\quad >O \qquad\quad + 3\,PCl_5 = 2\,HCl + \\ C_6H_5CH-COOH \\ 3\,POCl_3 + 2\,C_6H_5CHClCOCl \end{array}$$

führten, bespreche ich dieselben hier doch, weil aus ihnen hervorgeht, wie fest das eine sog. Brückensauerstoffatom gebunden ist.

Wenn Dimandelsäure mit fünffach-Chlorphosphor in den oben ausgedrückten Verhältnissen zusammengemischt wird, findet lebhafte Einwirkung statt, und nachdem eine Zeit lang auf dem Wasserbade erwärmt worden, verflüssigt sich die ganze Masse. Indessen weder durch Destillation im Vakuum, wobei Zersetzung stattfindet, noch durch Wasser konnte ein Derivat der Phenylchloressigsäure resp. diese selbst herausgearbeitet werden.

Denselben Erfolg hatte ich, als ich Dimandelsäure mit Phosphorpentachlorid im geschlossenen Rohr auf 200° erhitzte. Die Dimandelsäure wurde wohl in ihr Chlorid verwandelt, welches nicht weiter untersucht wurde, sie liess sich jedoch nicht spalten.

Schliesslich fasse ich die Resultate meiner Arbeit nochmals in Kürze zusammen:

I. Trichlormilchsäure wird durch konzentrierte Schwefelsäure — wahrscheinlich unter vorheriger Bildung von Hexachlorlactid — in Chloralid verwandelt,

II. Milchsäure ist bei niederer Temperatur gegen konzentrierte Schwefelsäure beständig, bei höherer wird sie ebenso wie Lactid völlig zerstört,

III. Mandelsäure geht bei niederer Temperatur durch konzentrierte Schwefelsäure in Dimandelsäure über,

IV. deren Salze und Ester amorph oder mikrokrystallinisch sind.

V. Durch Reduktion der Dimandelsäure mit Jodwasserstoff entstehen α Toluylsäure und Toluol.

VI. Spaltung durch konzentrierte Salzsäure in Phenylchloressigsäure.

VII. Oxydation der Dimandelsäure mit Kaliumpermanganat zu Phenylglyoxylsäure.

VIII. Gegen Phosphorpentachlorid ist Dimandelsäure insofern sehr beständig, als sie selbst bei 200° nicht in Phenylchloressigsäurechlorid übergeführt wird.

Vorliegende Arbeit wurde ausgeführt im chem. Laboratorium der Universität Bonn. Es sei mir vergönnt, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Geh. Regierungsrath Professor Dr. Kekulé, sowie ganz besonders Herrn Professor Dr. Heinr. Klinger an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank für alle mir bewiesene Theilnahme und guten Rath auszusprechen.